

甲基乙烯基硅酮在外场作用下的光激发特性研究*

徐国亮^{1)†} 肖小红¹⁾ 耿振铎¹⁾ 刘玉芳¹⁾ 朱正和²⁾

1) 河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

2) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2006 年 10 月 30 日收到, 2006 年 12 月 27 日收到修改稿)

采用密度泛函 B3P86 和组态相互作用方法在 6-311++G** 基组水平上计算了甲基乙烯基硅酮分子从基态到前 10 个激发态的跃迁波长、振子强度、自发辐射系数 A_{n0} 和吸收系数 B_{0n} ($n=1-10$). 同时研究了外电场对甲基乙烯基硅酮分子激发态的影响规律. 结果表明, 随外电场强度增大, 最高占据轨道与最低空轨道能隙变小, 激发能随电场增加而急剧减小, 因而表明在外电场作用下, 分子易于激发和离解.

关键词: 甲基乙烯基硅酮, 激发态, 外电场

PACC: 3120A, 3620K, 7970, 3150A

1. 引 言

研究有机物与外场作用, 特别是研究高能辐射场作用下发生的物理化学变化, 对了解材料老化机理十分重要. 材料首先在外场作用下产生很多高能量的分子激发态和次级电子, 进而能量较高的激发态和次级电子发生一系列化学变化和新现象, 如化学键的断裂、阈上解离^[1-4]、库仑爆炸^[5]、分子在强场中重新取向^[6]以及新激发态生成等. 因而分子激发态的研究对光化学和辐射化学有十分重要的意义, 成为一个新兴的研究领域. 高能辐照场对材料的作用为电场和磁场的综合作用, 主要为电场对材料的作用.

由于硅橡胶有良好的物理化学性能, 如较宽的温度适用范围(-50—200℃), 优良的耐热、耐寒和电性能, 在工农业、国防建设中得到广泛的应用^[7], 对其化学老化和高能射线作用下的电离辐射老化有较多的实验研究^[8,9]. 甲基乙烯基硅橡胶作为硅橡胶的一种, 其分子结构中重复单元即为二甲基硅酮(dimethyl siloxane)和甲基乙烯基硅酮(methyl vinyl siloxane)结构如图 1 所示.

虽然对甲基乙烯基硅橡胶在外场作用下发生的辐射老化研究取得了部分实验数据^[10-12], 但是对材

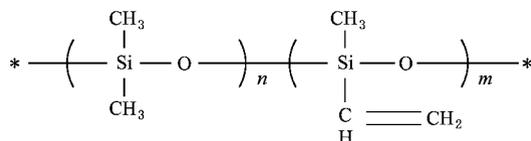


图 1 甲基乙烯基硅橡胶分子结构

料的老化机理, 特别是外场作用下老化机理的理论研究还未见报道. 本工作首先在得到甲基乙烯基硅酮分子基态稳定结构的基础上, 采用密度泛函 B3P86 和组态相互作用 CIS 方法在 6-311++G** 基组水平上研究了其前 10 个激发态特性, 包括跃迁波长、振子强度等, 然后用 B3P86/6-311++G** 方法对处于外电场作用下的甲基乙烯基硅酮分子的基态几何结构进行了优化, 得到其稳定构型, 在同样的基组水平上采用杂化 CIS-DFT 方法(CIS-B3P86)研究外电场对其分子激发态的影响.

2. 理论部分

物质辐射吸收过程的 Hamiltonian 可写为^[13]

$$H = H_0 + H_{int}, \quad (1)$$

H_0 代表分子体系哈密顿量, H_{int} 代表辐射场与物质相互作用项. 处理该问题严格的方法是采用基于玻色-爱因斯坦量子统计理论(Bose-Einstein quantum

* 国家自然科学基金(批准号:30376022)和河南师范大学博士科研启动项目(批准号:051003)资助的课题.

† E-mail: xugliang@hotmail.com

statistics)的二次量子化.为了简化,采用了半经验的电磁场理论,即^[14]

$$H_{int} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{E}, \quad (2)$$

$\boldsymbol{\mu}$ 代表分子的偶极矩, \boldsymbol{E} 代表点电荷模型或有限场模型下的电场^[15].在含时辐射场中,分子可以从低激发态跃迁到高激发态.

在本文中采用能提供较精确结果的 CIS-DFT 方法^[16,17]基本思路是,所有的 HF 轨道以 Kohn-Sham 等值表示,库仑积分与对角矩阵元赋以经验值.在单激发组态相互作用中,由一个占据轨道 $MO\psi_a$ 和一个空轨道 $MO\psi_r$ 组合成表示单激发组态的 CI-Hamiltonian 矩阵元为^[18]

$$\langle \psi_a^r | H - E_0 | \psi_a^r \rangle = \epsilon_r^{HF} - \epsilon_a^{HF} - J_{ar} + 2K_{ar}, \quad (3)$$

$$\langle \psi_0 | H | \psi_a^r \rangle = \sqrt{2} \langle \psi_a | f | \psi_r \rangle, \quad (4)$$

$$\langle \psi_a^r | H | \psi_b^s \rangle = (\langle \psi_r | f | \psi_s \rangle) \delta_{ab} - (\langle \psi_a | f | \psi_b \rangle) \delta_{rs} - (\langle \psi_a \psi_b | \psi_r \psi_s \rangle) + (\langle \psi_a \psi_r | \psi_b \psi_s \rangle), \quad (5)$$

ψ_0 是具有 HF 期望值 E_0 的闭壳层参考行列式, H 为单-双电子 Hamiltonian, ψ_a^r 是单激发波函数.根据密度泛函理论(3)式的 $\epsilon_r^{HF} - \epsilon_a^{HF}$ 可以以 $\epsilon_r^{ks} - \epsilon_a^{ks}$ 来代替,即

$$\langle \psi_a^r | H - E_0 | \psi_a^r \rangle = \epsilon_r^{ks} - \epsilon_a^{ks} - J_{ar} + 2K_{ar}, \quad (6)$$

ϵ_r^{ks} , ϵ_a^{ks} 是 Kohn-Sham 轨道, J_{ar} , K_{ar} 分别是库仑和交换积分.

如果计算出上态(upper state)到下态(lower state)的跃迁矩阵元 μ_{ul} ,则可用以下式计算自发辐射系数 A_{ul} 和吸收系数 B_{lu} ^[19]:

$$A_{ul} = \frac{\hbar \nu_{ul}^3}{\pi^2 c^3} B_{ul}, \quad (7)$$

$$B_{lu} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} (\mu_{ul})^2 = B_{ul}. \quad (8)$$

吸收振子强度 f_{lu} 可表示为^[20]

$$g_l f_{lu} = \frac{8\pi^2 m c a_0^2 \sigma}{3\hbar} S = 3.03966 \times 10^{-6} \sigma S, \quad (9)$$

$$\text{且 } g_l A_{ul} = \frac{8\pi^2 e^2 \sigma^2}{mc} g_l f_{lu} = 0.667486 \sigma^2 g_l f_{lu}, \quad (10)$$

式中 σ 为波数,单位 cm^{-1} ,线强 S 为原子单位 ($e^2 a_0^2$),

$$S = |\alpha \Lambda \parallel e r \parallel \alpha' \Lambda'|^2, \quad (11)$$

α 包括了主量子数及其他量子数.

甲基乙烯基硅酮分子按其标准坐标计算,1Si, 2O, C 及 7H, 9H, 10H, 11H 原子位于 xy 平面,沿 x 轴方向(Si-O 连线)加上一系列有限的外电场(0—0.03

a. u., 约 0—1.5 GV/m),采用 B3P86 方法在 6-311++G** 基组水平上优化甲基乙烯基硅酮分子结构(图 2 所示),然后在得到稳定结构的基础上,使用杂化 CIS-DFT/6-311++G** 方法研究其激发态特性.

3. 结果与讨论

3.1. 无外场时甲基乙烯基硅酮分子的吸收与辐射特性

首先,对无外场时甲基乙烯基硅酮分子基态进行结构优化,基态为 $C_s \tilde{X}^1 A'$,然后在得到精确结构参数的基础上,使用 CI-Singles(CIS)和密度泛函 B3P86/6-311++G** 方法计算了甲基乙烯基硅酮分子第 1 至第 10 个激发态的激发能 E ,波长 λ ,跃迁矩阵元 μ_{0n} (0-基态, n 为 1—10 代表激发态),振子强度 f ,自发辐射系数 A_{n0} 和吸收系数 B_{0n} .结果列于表 1 中.

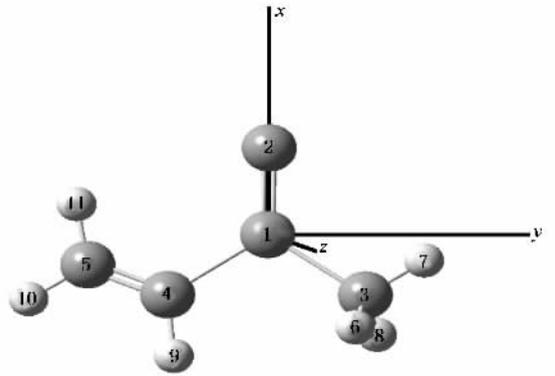


图 2 无外场时甲基乙烯基硅酮分子基态结构($C_s \tilde{X}^1 A'$)

从以上计算结果可以看出:

1)由甲基乙烯基硅酮分子基态 $C_s(\tilde{X}^1 A')$ 到 1, 2, 4, 5, 7 激发态都是偶极跃迁禁戒的,其 μ_{0n} ($n=1, 2, 4, 5, 7$) 均为零,无外场作用,均不能激发,其原因为 $\Delta S \neq 0$.

2)由甲基乙烯基硅酮分子基态 $C_s(\tilde{X}^1 A')$ 到 3, 6, 8, 9, 10 激发态都是可跃迁的,但其中存在很大的差异.基态跃迁到第 6, 9 激发态即 $^1 A'$ 态的爱因斯坦系数 A_{n0} 和 B_{0n} 要远远大于跃迁到第 3, 8, 10 激发态 $^1 A''$ 的 A_{n0} 和 B_{0n} .振子强度方面也大的多.例如第 3 激发态 $^1 A''$ 振子强度 f 小到约为零,爱因斯坦系数

A_{n0} 只有 23 s^{-1} , B_{0n} 为 $6.6208 \times 10^{22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-2} \text{ J}^{-1}$, 而第 6 激发态 $^1A'$ 振子强度为 0.0783, A_{n0} 为 383896.2 s^{-1} , 而 B_{0n} 达到 $4.62707 \times 10^{26} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-2} \text{ J}^{-1}$. 这是因为对于甲基乙烯基硅酮分子基态 $C_s(\tilde{X}^1A')$ 到 $^1A'$ 和 $^1A''$ 的跃迁是允许的, 但是对于 C_s 群, $^1A' \times A' = A'$, 属于 x 对称, 而 $A' \times A'' = A''$, 属于 z 对称, 因而可发生跃迁

的难易程度是不同的, 基态跃迁到 A' 远比跃迁到 A'' 容易.

3) 比较第 6, 9 这两个激发态数据, 可以看出, 基态跃迁到第 6 个激发态的振子强度、爱因斯坦系数都要大于基态跃迁到第 9 个激发态的相应数值. 因而说明, 在无外场作用下, 甲基乙烯基硅酮分子易于向较低的激发态跃迁.

表 1 甲基乙烯基硅酮分子激发能 E , 波长 λ , μ_{0n} , 振子强度 f , 爱因斯坦系数 A_{n0} 和 B_{0n}

n	态	E/eV	λ/nm	μ_{0n}	f	A_{n0}/s^{-1}	$B_{0n}/\text{cm}^3 \text{ s}^{-2} \text{ J}^{-1}$
1	$^3A'$	3.4182	362.71	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	$^3A''$	3.7032	334.81	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3	$^1A''$	3.9921	310.58	0.0093	0.0000	23.61447	6.6208×10^{22}
4	$^3A'$	4.2222	293.65	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5	$^3A''$	5.1902	238.88	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
6	$^1A'$	5.2895	234.40	0.7775	0.0783	383896.2	4.62707×10^{26}
7	$^3A'$	5.6191	220.65	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
8	$^1A''$	5.6507	219.42	0.0400	0.0002	1238.896	1.2248×10^{24}
9	$^1A'$	5.9902	206.98	0.6317	0.0586	368120.2	3.05494×10^{26}
10	$^1A''$	6.1466	201.71	0.0280	0.0001	781.3201	6.00151×10^{23}

3.2. 电场对甲基乙烯基硅酮分子轨道能级分布的影响

在 Gaussian03W 程序中, 分子的哈密顿量中加入了 $\mu \cdot E$, μ 为分子的偶极矩矢量, E 为外场. 设电场方向平行 Si-O 键的分子轴, 即沿 x 轴方向分别有 0.0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.03 (a. u.) 的有限外电场. $1 \text{ a. u.} = 5.14225 \times 10^{11} \text{ V/m}$.

不同外电场下的甲基乙烯基硅酮分子的基态稳定构型, 其基态均为 $C_s(\tilde{X}^1A')$, 得到分子体系总能量 E , 最高占据轨道能量 E_H , 最低空轨道能量 E_L , 能隙 HLGs 和费米能级 E_F , 总结于表 2 中, 其中费米能级一种合理的近似是处于禁带的中部, 即 $E_F = E_L + (E_H - E_L)/2^{[21]}$. 甲基乙烯基硅酮分子在不同电场下的轨道能级分布绘制成能级图, 如图 3 所示, 其中短线代表空轨道, 长线代表占据轨道.

由密度泛函 B3P86/6-311 + + G^{**} 优化得到了

表 2 甲基乙烯基硅酮分子能量 E , 最高占据轨道 E_H , 最低空轨道 E_L , 能隙 HLGs 和费米能级 E_F 与电场 E 的关系

$E/\text{a. u.}$	$E/\text{a. u.}$	$E_H/\text{a. u.}$	$E_L/\text{a. u.}$	HLGs/eV	E_F/eV
0.0	-483.5532139	-0.29220	-0.09917	5.252655	-5.3249
0.005	-483.5463848	-0.28957	-0.09879	5.191429	-5.28395
0.01	-483.5416954	-0.28760	-0.09854	5.144625	-5.25374
0.015	-483.5392565	-0.28594	-0.10412	4.947613	-5.30708
0.02	-483.5393952	-0.28505	-0.13828	3.993847	-5.75974
0.025	-483.5427268	-0.28564	-0.17620	2.978038	-6.2837
0.03	-483.5500779	-0.29081	-0.22064	1.909438	-6.95869

最高占据轨道 HOMO 能级反映了分子失去电子能力的强弱, HOMO 能级越高, 该分子越易失去电子. 而最低空轨道 LUMO 能级在数值上与分子的电子亲和势相当, LUMO 能级越低, 该分子越易得到电

子. HOMO 与 LUMO 能隙差的大小反映了电子从占据轨道向空轨道发生跃迁的能力, 在一定程度上代表了分子参与化学反应的能力. 由表 2, 图 3 结果可以看出, 随外电场强度增大, 系统总能量略有升高然

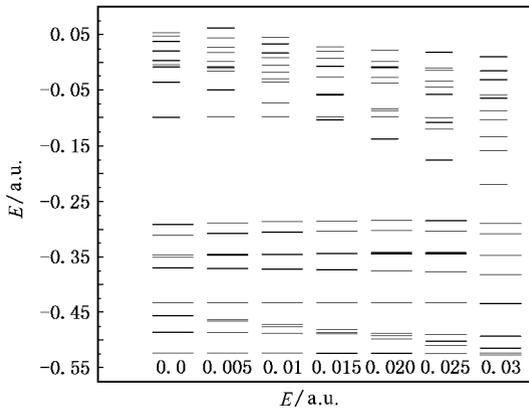


图3 甲基烯基硅酮分子的轨道能级

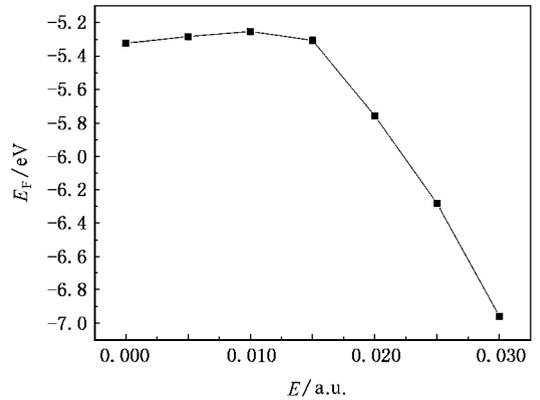


图4 甲基烯基硅酮分子的费米能级

后降低.外场对系统最低空轨道影响较大,同时最高占据轨道与最低空轨道能隙变小,因而占据轨道的电子易于激发至空轨道,形成空穴.费米能级随电场增大略有升高,在 $E = 0.01$ a. u. 时达到最大值 -5.25 eV,然后急剧下降,到 $E = 0.03$ a. u. 时降为 -7.0 eV(图4所示).

3.3. 电场对甲基烯基硅酮分子激发态的影响

在得到不同外电场下甲基烯基硅酮分子基态稳定构型的基础上,利用 CIS 和密度泛函 B3P86/6-311G** 方法计算了甲基烯基硅酮分子在不同电场下由基态 $C_1(\tilde{X}^1A')$ 跃迁第 1 至第 10 激发态的波长 λ 、振子强度 f ,结果列于表 3 中.

表3 电场对甲基烯基硅酮分子激发态的影响

$E/a.u.$		激发态									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0.0	S	$^3A'$	$^3A''$	$^1A''$	$^3A'$	$^3A''$	$^1A'$	$^3A'$	$^1A''$	$^1A'$	$^1A''$
	λ/nm	362.71	334.81	310.58	293.65	238.88	234.40	220.65	219.42	206.98	201.71
	f	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0783	0.0000	0.0002	0.0586	0.0001
0.005	S	$^3A'$	$^3A''$	$^1A''$	$^3A'$	$^3A''$	$^1A'$	$^3A'$	$^1A''$	$^1A'$	$^1A''$
	λ/nm	366.53	341.57	315.87	298.29	242.56	236.85	228.48	222.28	217.28	201.59
	f	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0781	0.0000	0.0003	0.0498	0.0008
0.01	S	$^3A'$	$^3A''$	$^1A''$	$^3A'$	$^3A'$	$^1A''$	$^3A'$	$^1A'$	$^1A''$	$^1A''$
	λ/nm	370.52	347.14	320.08	301.63	247.05	246.03	241.91	237.64	224.62	218.60
	f	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0744	0.0323	0.0004	0.0003
0.015	S	$^3A'$	$^3A''$	$^1A''$	$^3A'$	$^3A'$	$^1A'$	$^3A''$	$^1A''$	$^1A'$	$^1A''$
	λ/nm	375.26	353.06	324.38	304.41	288.61	284.99	257.94	254.13	241.16	227.06
	f	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0324	0.0000	0.0000	0.0609	0.0004
0.02	S	$^3A'$	$^3A'$	$^1A'$	$^3A''$	$^1A''$	$^3A''$	$^1A''$	$^3A'$	$^1A''$	$^1A'$
	λ/nm	380.10	365.92	362.88	358.08	327.76	315.38	313.47	306.38	259.96	253.27
	f	0.0000	0.0000	0.0329	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0000	0.0042	0.0267
0.025	S	$^3A'$	$^1A''$	$^3A''$	$^1A''$	$^3A'$	$^3A''$	$^1A''$	$^1A''$	$^3A''$	$^1A'$
	λ/nm	525.74	518.86	423.71	420.99	382.24	360.51	329.10	321.06	317.70	309.08
	f	0.0000	0.0447	0.0000	0.0005	0.0000	0.0000	0.0003	0.0081	0.0000	0.0142
0.03	S	$^3A'$	$^1A'$	$^3A''$	$^1A''$	$^1A''$	$^3A'$	$^3A''$	$^1A''$	$^3A''$	$^1A'$
	λ/nm	1054.83	911.06	680.38	668.19	438.22	431.13	426.99	423.70	421.64	420.42
	f	0.0000	0.0776	0.0000	0.0007	0.0277	0.0000	0.0000	0.0010	0.0000	0.0148

注: S 代表分子态及对称性.

由表 3 可知,甲基乙烯基硅酮分子基态 $C_s(\tilde{X}^1A')$ 到第 1 激发态不论是否有外电场存在,都是偶极跃迁禁戒的,其振子强度为零,其原因为 $\Delta S \neq 0$. 外电场的引入改变了甲基乙烯基硅酮分子激发态,例如外电场在由 0 到 0.03 a. u. 增加的过程中,第 2 激发态由 $^3A''$ 变为 $^3A'$ 最后到 $^1A'$. 外电场的引入同时也改变了分子激发态出现的顺序,特别是电场变强时,这种变化更加明显. 例如,当电场为 0.005 a. u. 时,分子激发态出现的顺序与无外场时相同,当电场增为 0.01 a. u. 时,第 5—9 激发态出现了变化. 其中第 5 激发态由偶极跃迁禁戒的 $^3A''$ 变为偶极跃迁禁戒的 $^3A'$, 第 6 激发态由可跃迁的 $^1A'$ 变为偶极跃迁禁戒的 $^3A''$, 第 7—9 激发态也发生了相应的变化.

通过对甲基乙烯基硅酮分子各激发态所对应的电子跃迁轨道分析发现,外电场的引入改变了分子轨道电子状态和跃迁. 例如对于第 2 激发态,在电场为零时,所对应的电子跃迁轨道为 $19a' \rightarrow 5a''$, $A' \times A'' = A''$, 当电场增大为 $E = 0.02$ a. u. 时,所对应的电子跃迁轨道为 $19a' \rightarrow 20a''$, $A' \times A' = A'$, 因为 $\Delta S \neq 0$, 因而是偶极跃迁禁戒的,当电场增大到 0.03 a. u. 时,所对应的电子跃迁轨道为 $19a' \rightarrow 20a'$, $A' \times A' = A'$, 符合 C_s 群的跃迁选择定则,同时由于多重性相同,因而成为可跃迁的激发态.

分析波长随外电场变化可以看出:波长随外电场增大而变长. 主要原因是在外电场作用下,最高占据轨道与最低空轨道能隙变小,使激发能降低,波长变长. 由振子强度的变化可以看出,外电场对可发生跃迁的 $^1A'$ 态影响不明显,分子基态容易跃迁到 $^1A'$, 这与无外电场时规律一致,相反外电场对可发生跃迁的 $^1A''$ 影响比较明显,例如当 $E = 0.02$ a. u. 时第 5 个激发态 $^1A''$ 的振子强度小到可以忽略 $f = 0$, 而电场 $E = 0.03$ a. u. 时其振子强度达到 0.0277.

4. 结 论

本文用密度泛函 B3P86 方法和组态相互作用原

理研究了甲基乙烯基硅酮分子激发态的外场效应,结果表明外电场的大小对分子激发态、能级分布等都有一定的影响.

1. 无外场作用时,由甲基乙烯基硅酮分子的基态 $C_s(\tilde{X}^1A')$ 到第 1, 2, 4, 5, 7 激发态都是偶极跃迁禁戒的,均不能激发. 基态到第 3, 6, 8, 9, 10 激发态都是可跃迁的,但其中存在很大的差异,基态跃迁到 A' 远比跃迁到 A'' 容易,同时甲基乙烯基硅酮分子基态易于向较低的激发态跃迁.

2. 外电场对甲基乙烯基硅酮分子系统最低空轨道影响较大. 随外电场强度增大,最高占据轨道与最低空轨道能隙变小,占据轨道的电子易于激发至空轨道,形成空穴. 费米能级随电场增大略有升高,在 $E = 0.01$ a. u. 时达到最大值 -5.25 eV, 然后急剧下降,到 $E = 0.03$ a. u. 时降为 -7.0 eV.

3. 甲基乙烯基硅酮分子的基态 $C_s(\tilde{X}^1A')$ 到第 1 激发态不论是否有外场存在,都是偶极跃迁禁戒的,其振子强度为零,其原因为 $\Delta S \neq 0$. 外电场的引入改变了甲基乙烯基硅酮分子激发态,同时也改变了分子激发态出现的顺序,特别是外电场变强时,这种变化更加明显.

4. 在外电场作用下,最高占据轨道与最低空轨道能隙变小,使激发能降低,跃迁波长变长,分子易于激发和离解. 由振子强度的变化可以看出,外电场对可发生跃迁的 $^1A'$ 态影响不明显,分子基态容易跃迁到 $^1A'$, 这与无外电场时规律一致,相反外电场对可发生跃迁的 $^1A''$ 影响比较明显.

5. 在外电场作用下,电子跃迁光谱富集于紫外—可见光区. 因此,辐射场下的硅橡胶的离解可能是首先产生低能次级电子,然后再由这些次级电子碰撞使分子激发离解,分离出 H, 进而生成 H_2 , CH_4 , CH_3SiOCH_3 等,这已被实验间接证实^[10-12].

[1] Zavriyev A, Bucksbaum P H, Squier J, Salane F 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1077
 [2] Walsh T D G, Strach L, Chin S L 1998 *J. Phys. B* **31** 4853
 [3] Mevel E, Breger P, Trainham R, Petite G, Agostini P 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 406

[4] Zietkiewicz C J, Gu Y Y, Farkas A M, Eden J G 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 86
 [5] Li X, Ren H Z, Ma R, Chen J X, Yang H, Gong Q H 2004 *Chin. Phys.* **13** 1564
 [6] Ellert Ch, Corkum P B 1999 *Phys. Rev. A* **59** R3170

- [7] Fu S J , Han Z W , Wu P P 2001 *Polymer Bulletin* **1** 40
- [8] Szadkowska-Nicze M , Kulpinski J , Michalska Z M , Mayer J 1998 *J. Photochem. & Photobio A* **117** 153
- [9] Chaudhry A N , Billingham N C 2001 *Polymer Degradation & Stability* **73** 505
- [10] Huang W , Fu Y B , Wang C Y , Xu Y S , Xing P F , Wang H Y 2001 *Chin. J. Radiat. Res. Radiat. Process* **19** 99 (in Chinese)
[黄 玮、傅依备、王朝阳、许云书、邢丕峰、王和义 2001 辐射研究与辐射工艺学报 **19** 99]
- [11] Huang W , Fu Y B , Xing P F , Wang H Y 2002 *Chin. Atomic Energy Science and Technology* **36** 503 (in Chinese) [黄 玮、傅依备、邢丕峰、王和义 2002 原子能科学技术 **36** 503]
- [12] Huang W , Fu Y B , Xu Y S , Bian Z S , He M Y 2002 *Polymer Materials Science and Engineering* **18** 102 (in Chinese) [黄 玮、傅依备、许云书、卞直上、何美英 2002 高分子材料科学与工程 **18** 102]
- [13] Xu G L , Zhu Z H , Ma M Z , Xie A D 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 3087 (in Chinese) [徐国亮、朱正和、马美仲、谢安东 2005 物理学报 **54** 3087]
- [14] Cooper G , Olney T N , Brion C E 1995 *Chem. Phys.* **194** 175
- [15] Hennico G , Delhalleet J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **152** 207
- [16] Grimme S 1996 *Chem. Phys. Lett.* **259** 128
- [17] Cramer C J 2002 *Essentials of Computational Chemistry : Theories and Models* (New York : Wiley) p441
- [18] Ma M Z , Zhu Z H , Chen X J , Xu G L , Zhang Y B , Mao H P , Chen X H 2005 *Chin. Phys.* **14** 1101
- [19] Chaudhuri R K , Mudholkar A , Freedet K F 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 9252
- [20] Zhu Z H , Fu Y B , Gao T , Chen Y L , Chen X J 2003 *Chin. J. Atom. Mol. Phys.* **20** 169 (in Chinese) [朱正和、傅依备、高涛、陈银亮、陈晓军 2003 原子与分子物理学报 **20** 169]
- [21] Li Y D , Li H H , Wang C K 2002 *Acta. Phys. Sin.* **51** 2349 (in Chinese) [李英德、李红海、王传奎 2002 物理学报 **51** 2349]

Effect of external electric field excitation on methyl vinyl siloxane^{*}

Xu Guo-Liang^{1)†} Xiao Xiao-Hong¹⁾ Geng Zhen-Duo¹⁾ Liu Yu-Fang¹⁾ Zhu Zheng-He²⁾

¹⁾ College of Physics and Information Engineering , Henan Normal University , Xinxiang 453007 , China)

²⁾ Institute of Atomic and Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)

(Received 30 October 2006 ; revised manuscript received 27 December 2006)

Abstract

The present paper is devoted to the calculation of transition wavelengths , oscillator strength f , Einstein A_{n0} and B_{0n} coefficients of methyl vinyl siloxane from ground state $C_s(\tilde{X}^1A')$ to the first ten different excited states by employing density functional theory and single substitute configuration interaction approach with basis sets 6-311 + + G^{**} . At the same time , the excited states of methyl vinyl siloxane under different external electric fields are investigated . It is shown that the HOMO-LUMO gaps become smaller , and the excitation energies of the first ten excited states of methyl vinyl siloxane decrease sharply as the external electric field intensity become strong . The conclusion can be drawn that the transition between the ground state \tilde{X}^1A' and the excited state of methyl vinyl siloxane is easy to bring about .

Keywords : methyl vinyl siloxane , excited states , electric field

PACC : 3120A , 3620K , 7970 , 3150A

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10376022) and the Henan Normal University (Grant No. 051003) .

[†] E-mail : xugliang@hotmail.com